

02;07;12

Фотостабильность композиции „полиметилметакрилат—C₆₀“ в ультрафиолетовой области

© О.Ф. Поздняков, Е.О. Попов, А.О. Поздняков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург
E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 июня 2012 г.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) сопоставлены спектры термодеструкции чистого полиметилметакрилата (ПММА) и его композита с фуллереном C₆₀ до и после облучения светом в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне. Экспериментально обнаружено подавление низкотемпературной деполимеризации ПММА в случае его композита с фуллереном, которая наблюдается для чистого ПММА. Обсуждены вероятные молекулярные механизмы стабилизации.

Современная тенденция в создании новых полимерных материалов с улучшенными свойствами базируется на получении полимерных нанокомпозиций (ПНК). Важной характеристикой таких материалов является их фото- и термостабильность [1–6]. Несмотря на экспериментально наблюдаемое сильное влияние фуллерена на эти свойства как в вакуумных, так и в атмосферных условиях, молекулярные механизмы этих эффектов ясны недостаточно. Целью данной работы стало развитие метода ТДМС для изучения этих вопросов путем анализа и сопоставления кинетики деструкции подвергнутых УФ-облучению полимеров и ПНК.

Модельные объекты исследования получали из синдиотактического ПММА со среднечисловым молекулярным весом $M_n = 2.5 \cdot 10^5$, сублимированного фуллерена C₆₀ (Aldrich) и химически чистого толуола. Для получения образцов на основе ПММА приготавливались растворы ПММА в толуоле с концентрацией 10 mass.%. Для получения композитных пленок использовали совместный раствор ПММА и насыщенного раствора C₆₀ в толуоле (2.7 mg/cm³ при комнатной температуре [7]). В работе исследован композит ПММА–C₆₀ с

концентрацией C_{60} по отношению к сухому ПММА ~ 5 mass.%. Образцы формировали на поверхности фольги (толщиной $200 \mu\text{m}$) из нержавеющей стали (X18H9T) нанесением на ее поверхность полимерного раствора (ПММА или ПММА- C_{60}) с последующим высушиванием при комнатной температуре в вакууме в течение 1 h. Расчетная толщина пленки составляла величину $\sim 400 \text{ nm}$.

В наших экспериментах возможны различные варианты облучения образцов. Например, возможно УФ-облучение образцов в высоком вакууме ($\sim 10^{-4} \text{ Pa}$) с последующим их нагреванием *in situ* без последующей экспозиции на воздухе. Возможно также УФ-облучение образцов в вакууме с их последующей экспозицией на воздухе, вакуумирование кюветы и нагрев образца, а также УФ-облучение образца на воздухе с последующим его нагреванием в вакуумной камере МС.

УФ-облучение образцов, находящихся в специальной вакуумируемой кварцевой кювете-фотодеструкторе, непосредственно соединенной с МС установкой типа масс-рефлектор (МСХ-6), проводили полным спектром ртутно-кварцевой лампы типа ПРК-2 при достижении вакуума $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$. Образец постоянно находился в кварцевой кювете-фотодеструкторе и перемещения образца не требовалось. Для окисления образца кювета отсекается шибером от вакуумной камеры масс-спектрометра, после чего производится напуск воздуха в кювету до атмосферного давления и выдержка образца в заданных условиях определенное время. В ходе термодеструкционных экспериментов, проводящихся непосредственно после УФ-облучения в разных условиях, образцы нагревались со скоростью $\sim 7 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$.

Разрешающая сила МСХ-6 на уровне 10% высоты пика составляет $\sim 300 \text{ a.m.u.}$ Метод ионизации — электронный удар со стандартной энергией электронов 70 eV , что дает возможность пользоваться каталогами масс-спектров органических соединений, в том числе базой данных NIST. При ионизации электронным ударом с энергией 70 eV для регистрации кинетики процессов предпочтительно (более надежно) использовать не осколочные ионы молекулы ММА (например, с $m/e = 41$ или 39 a.m.u.), а молекулярный ион, тем более что его интенсивность в масс-спектре ММА достаточно высока (в нашем случае это пик иона ММА с $m/e = 100 \text{ a.m.u.}$). Отметим, что анализ спектров проводился по трехмерным (интенсивность пика, массовое число, температура подложки-нагревателя) зависимостям масс-спектров летучих продуктов в диапазоне до $\sim 200 \text{ a.m.u.}$, а также полного давления в вакуумной

камере МС в ходе эксперимента, с применением многоканального цифрового осциллографа типа Tektronix DPO4034 с управлением программой LabView, что существенно повышало надежность интерпретации полученных результатов. Образец в кювете находился в непосредственной близости (~ 10 см) от источника ионов масс-спектрометра, что обеспечивало прямой пролет молекул мономера, возникающих в результате деполимеризации.

Эксперимент показал, что экспериментальные факторы оказывают сильное влияние на вид ТД-спектров. Ниже мы обсудим результаты, полученные в двух крайних условиях эксперимента: после УФ-облучения образцов в вакууме и на воздухе. Отметим, что комбинированные экспериментальные условия приводят к ТД-спектрам, представляющим собой суперпозицию ТД-спектров образцов, сформированных в этих крайних условиях УФ-воздействия (в вакууме и в атмосферных условиях).

Основное внимание в работе было уделено поведению пленок в температурном диапазоне ~ 50 – 200°C . В исходном ПММА, использованном в данной работе, в этом диапазоне температур какое-либо выделение мономера отсутствует. Характерная температурная зависимость скорости выделения ММА ($dN_{\text{ММА}}/dt$) из облученной в вакууме пленки ПММА показана кривой 1 на рис. 1. Видно, что в кинетике образования мономера из облученной пленки чистого ПММА возникает интенсивная низкотемпературная стадия деструкции. Отметим, что температура начала выделения ММА ($\sim 100^\circ\text{C}$) хорошо совпадает с температурой стеклования ПММА, т.е. с температурой размораживания сегментальной подвижности макромолекул ПММА. Температура максимума скорости выхода ММА из облученного образца составляет $\sim 145^\circ\text{C}$ (при используемой нами скорости нагревания ~ 7 К/с). Полученный результат согласуется с литературными данными по фотодеструкции ПММА [8], однако в нашем случае со значительно более четким разрешением кинетического спектра выделения ММА в области низких температур. Образование ММА в интервале 50 – 200°C обусловлено, как известно, процессом деполимеризации концевых свободных макрорадикалов ПММА, образующихся в результате воздействия УФ [8,9]. Обработка кривой 1 на рис. 1 решениями кинетических уравнений первого порядка позволило оценить энергию активации процесса деполимеризации. Она составила ~ 65 кДж/моль, что хорошо совпадает с данными независимых экспериментов [10].

Наиболее интересный и яркий результат был получен при УФ-облучении в тех же условиях (вакуум, время облучения) компо-

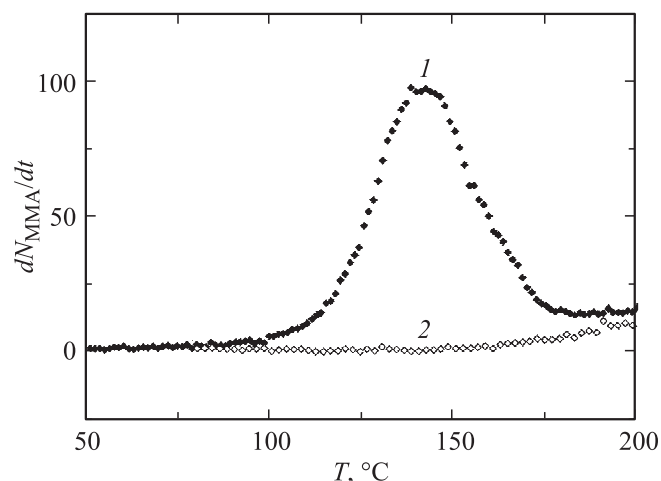


Рис. 1. Зависимость скорости образования мономера MMA от температуры для пленок чистого ПММА (1) и композиции ПММА–С₆₀ (2), облученных в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па при комнатной температуре без последующей экспозиции на воздухе.

зиции ПММА–С₆₀. Температурная зависимость скорости выделения MMA (dN_{MMA}/dt) из облученной в вакууме композиционной пленки ПММА–С₆₀ показана на рис. 1 кривой 2. Видно, что в тех же условиях УФ-облучения в диапазоне температур 50–200°C полностью отсутствует какое-либо выделение MMA. Этот факт можно объяснить тем, что при облучении в композиционной пленке ПММА–С₆₀ либо не образуются концевые свободные макрорадикалы, ответственные за образование молекул MMA, либо они образуются, но достаточно быстро дезактивируются по какому-либо механизму. Подавление образования макрорадикалов можно, например, объяснить взаимодействием макромолекул с молекулами С₆₀ [3]. Можно полагать, что такое взаимодействие, реализуемое через карбонильную часть боковой сложноэфирной группы ПММА, изменяет ее хромофорные свойства. С другой стороны, высокое значение сродства к электрону молекул С₆₀ может приводить к их взаимодействию с образующимися при фотодеструкции макрорадикалами. Установление точного механизма, ответственного за наблюдаемые эффекты, требует дальнейших экспериментов, и развиваемый в работе

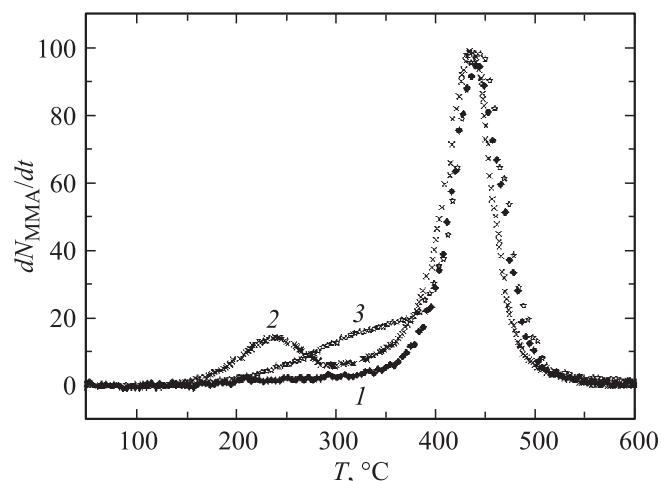


Рис. 2. Зависимость скорости образования мономера MMA от температуры для необлученных пленок чистого ПММА (1) и пленок ПММА (2) и ПММА-С₆₀ (3) после УФ-облучения на воздухе при комнатной температуре.

экспериментальный подход является важным инструментом решения этой задачи.

Рассмотрим ТД-спектры, полученные на образцах, облученных в атмосферных условиях. Кинетика выделения MMA из пленок чистого ПММА и композиции ПММА-С₆₀ после облучения на воздухе показана кривыми 2 и 3 на рис. 2. Кривая 1 на рис. 2 представляет собой ТД-спектр чистого ПММА без облучения. Видно, что УФ-облучение в атмосферных условиях приводит к возникновению низкотемпературных стадий образования MMA как для чистого ПММА, так и для композита ПММА-С₆₀. В случае чистого ПММА (рис. 2, кривая 2) низкотемпературная стадия образования MMA существенно смещена (~ на 70 $^\circ\text{C}$) в сторону более высоких температур по сравнению со случаем облучения в вакууме (рис. 1, кривая 1) и имеет более высокое расчетное значение активации (~ 140 kJ/mol). Этот эффект естественно объяснить повышенной стабильностью окисленных фоторадикалов по сравнению с неокисленными, первичными, макрорадикалами.

В случае композиционной пленки ПММА-С₆₀ в спектре также возникает дополнительная стадия образования MMA (однако при более высоких температурах, чем УФ-индуцированная стадия в чистом

ПММА). Отметим, однако, что эта стадия возникает также и при мягком термическом отжиге (при $\sim 150^\circ\text{C}$) композита ПММА– C_{60} [6], и природа ее возникновения является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, на примере композиции ПММА– C_{60} установлено фотостабилизирующее влияние молекул C_{60} и определены кинетические параметры термической деструкции фоторадикалов. Развитие данного метода исследования в направлении расширения круга перспективных ПНК представляется актуальным.

Работа поддержана РФФИ № 09-08-01076_а и 10-08-90000-Бел_а, научной программой фундаментальных исследований Отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН и программами ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“.

Список литературы

- [1] *Li G.Zh., Pittman Ch.U. Jr.* Photoluminescent materials based on laser-modified fullerenes-doped polymer thin films. *Thin Films and Coatings: New Research* / Ed. V.M. Caruta. N.Y.: Nova Science Pub., 2005. P. 1–26.
- [2] *Pace M.D.* // *Appl. Magn. Reson.* 1996. V. 11. P. 253–261.
- [3] *Pozdnyakov A.O., Konchits A.A., Pushkarchuk A.L.* // *Handbook on Fullerene: Synthesis, Properties and Applications* / Eds F. Verner and Carlos Benvegna. Chap. 11. 2012. P. 47.
- [4] *Поздняков А.О., Возняковский А.П., Попов Е.О., Поздняков О.Ф.* // *ФТТ.* 2011. В. 11. С. 2246–2250.
- [5] *Поздняков А.О., Хандге У.А., Кончиц А.А., Альтштадт Ф.* // *Письма в ЖТФ.* 2010. Т. 36. В. 20. С. 67–74.
- [6] *Pozdnyakov A., Handge U., Konchits A., Altstädt V.* // *Polymers for Avanced Technologies.* 2011. V. 22. P. 84–89.
- [7] *Bezmelnizin V.N., Eleckii A.V., Okun M.V.* // *Usp. Phys. Nauk.* 1998. V. 168. N 11. P. 1195–1220.
- [8] *Грасси Н., Скотт Дж.* Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 247 с.
- [9] *Рэнби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1979. 675 с.
- [10] *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 330 с.